

552464

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局(43) 国際公開日  
2004年10月21日 (21.10.2004)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2004/090148 A1

(51) 国際特許分類?: C12P 13/02, C08F 20/56

(21) 国際出願番号: PCT/JP2004/004847

(22) 国際出願日: 2004年4月2日 (02.04.2004)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:  
特願2003-106894 2003年4月10日 (10.04.2003) JP

(71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): ダイヤニトリックス株式会社 (DIA-NITRIX CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1040031 東京都中央区京橋一丁目12番5号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 村尾 耕三 (MURAO, Kozo) [JP/JP]; 〒2300053 神奈川県横浜市鶴見区大黒町10番1号 ダイヤニトリックス株式会社 技術研究所内 Kanagawa (JP). 石井 勝男 (ISHII, Katsuo) [JP/JP]; 〒2300053 神奈川県横浜市鶴見区大黒町10番1号 ダイヤニトリックス株式会社 技術研究所内 Kanagawa (JP). 加納 誠 (KANO, Makoto) [JP/JP]; 〒2300053 神奈川県横浜市鶴見区大黒町10番1号 ダイヤニトリックス株式会社 技術研究所内 Kanagawa (JP). 番場 啓泰 (BANBA, Hiroyasu) [JP/JP]; 〒2300053 神奈川県

(74) 代理人: 平木 祐輔, 外 (HIRAKI, Yusuke et al.); 〒1050001 東京都港区虎ノ門一丁目17番1号 虎ノ門5ビル 3階 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:  
— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイドスノート」を参照。

(54) Title: PROCESS FOR PRODUCING HIGH-QUALITY ACRYLAMIDE POLYMER WITH ENZYME

(54) 発明の名称: 酵素を用いた高品質アクリルアミド系ポリマーの製造方法

(57) Abstract: A process for producing an acrylamide polymer which has a high molecular weight and is highly soluble and colorless. The process for acrylamide polymer production comprises hydrating acrylonitrile having an oxazole concentration of 5 mg/kg or lower and a hydrocyanic acid concentration of 1 mg/kg or lower by an enzymatic method to yield acrylamide and polymerizing one or more monomers comprising the acrylamide.

(57) 要約: 高分子量、高溶解性且つ無色のアクリルアミド系ポリマーを得ることを目的とする。オキサゾール濃度が5 mg/Kg以下、且つ青酸濃度が1mg/Kg以下であるアクリロニトリルを、酵素法により水和してアクリルアミドとし、該アクリルアミドを含むモノマーを重合するアクリルアミド系ポリマーの製造方法。

WO 2004/090148 A1

## 明 細 書

## 酵素を用いた高品質アクリルアミド系ポリマーの製造方法

## 5 技術分野

本発明は、酵素法を用いた、凝集剤、抄紙用粘剤等に好適な高品質アクリルアミド系ポリマーの製造方法に関する。

## 背景技術

10 アクリルアミド系ポリマーは、凝集剤、抄紙用増粘剤等の用途に利用されるが、いずれの用途においても、高分子量、高溶解性、及び色調が無色に近いアクリルアミド系ポリマーが所望されている。

例えば、凝集剤としてアクリルアミド系ポリマーを使用する場合、アクリルアミド系ポリマーの分子量が低いと凝集性に問題が生じ、また溶解性が悪いアクリルアミド系ポリマーを使用すると処理時間の遅延が問題となる。また、抄紙用増粘剤として使用する場合には、溶解性が悪いアクリルアミド系ポリマーを使用すると抄紙上にフィッシュアイを生じる等の不具合が生じる。また、使用用途に限らず色調が無色に近いアクリルアミド系ポリマーが求められている。

かかる状況下、アクリルアミド系ポリマーの溶解性の改善に関しては、アクリロニトリル中の不純物を除去した後、これからアクリルアミドを製造し、それを原料としてアクリルアミド系ポリマーを製造することが検討されている。また、アクリルアミドの製造方法に関して、酵素法を採用することが好適であることも知られている。

例えば、特開平10-316714号公報（特許文献1）には、酵素法を利用して得られたアクリルアミドを原料とすると高品質のアクリルアミド系ポリマーが製造できることが記載されている。また、特開平11-123098号公報（特許文献2）には、酵素法によるアクリルアミドの製造に際し、青酸濃度の低いアクリロニトリルを原料とすることによって酵素の活性低下を抑制できることが開示されている。

また、特開平9-227478号公報（特許文献3）には、オキサゾール濃度が1 ppm以下のアクリロニトリルから銅触媒でアクリルアミドを製造すること、アクリルアミドを重合してアクリルアミド系ポリマーとすることが開示されている。同公報段落番号〔0009〕～〔0011〕にかけて、青酸等の不純物が少ないアクリロニトリルを使用することが好ましいことが記載されている。

これら文献においては、アクリルアミドの製造法における諸条件が検討されているが、アクリルアミド系ポリマーにおける色調の観点からの検討はなされていない。アクリロニトリル中に含まれる多種類の不純物（アセトン、メタクリロニトリル、アセトアルデヒド、アセトニトリル、ベンゼン、プロピオニトリル、アクロレイン等）がアクリルアミド系ポリマーの色調にいかなる影響を及ぼすかは全く不明であった。

そこで、本発明は、水溶液としたときに無色に近い色調を、また、粉体のときに白色の色調を示すアクリルアミド系ポリマーを提供することを目的とする。

#### 特許文献 1

特開平10-316714号公報

#### 特許文献 2

特開平11-123098号公報

#### 特許文献 3

特開平9-227478号公報

20

### 発明の開示

本発明者らは、上記課題を解決するために銳意検討を行った結果、アクリロニトリルをアクリルアミドに変換して、該アクリルアミドからアクリルアミド系ポリマーを製造する際に、アクリロニトリル中に不純物として含まれるオキサゾールとともに、これまで不純物として認識されていなかった青酸が、アクリルアミド系ポリマーの物性、特にアクリルアミド系ポリマーの色調に多大な影響を与えていることを突き止め、本発明を完成させるに至った。即ち、本発明は以下の発明を包含する。

（1）オキサゾール濃度が5mg/kg以下、且つ青酸濃度が1mg/kg以下

であるアクリロニトリルを、酵素法により水和してアクリルアミドとし、該アクリルアミドを含むモノマーを重合するアクリルアミド系ポリマーの製造方法。

(2) 酵素法でアクリロニトリルを水和する反応工程において、生成するアクリルアミドの反応溶液中の濃度が30質量%以上になるまで反応を行う前記(1)

5 記載の製造方法。

(3) 酵素法を、微生物菌体を触媒として用いて行う前記(1)又は(2)記載の製造方法。

(4) オキサゾール濃度が5mg/kg以下、且つ青酸濃度が1mg/kg以下であるアクリロニトリルを、酵素法により水和してアクリルアミドとし、該アクリルアミドを含むモノマーを重合して得られるアクリルアミド系ポリマー。

10 本明細書は本願の優先権の基礎である日本国特許出願2003-106894号の明細書および/または図面に記載される内容を包含する。

#### 発明を実施するための形態

15 本発明において、アクリロニトリルとしては、オキサゾール濃度が5mg/kg以下かつ青酸濃度が1mg/kg以下であるアクリロニトリルが用いられる。

「オキサゾールの濃度が5mg/kg以下のアクリロニトリル」とは、1Kgのアクリロニトリル中に含まれるオキサゾールの濃度が5mg以下のアクリロニトリルのことを意味する。

20 一般に市販されているアクリロニトリル中には、1mg/kgから100mg/kgのオキサゾールが含まれている。よって、アクリロニトリル中のオキサゾール濃度が5mg/kgよりも多い場合には、オキサゾールを除去または低減する。アクリロニトリル中のオキサゾールの除去又は低減は、例えば、イオン交換樹脂処理や精製蒸留により実施することができる。特に、強酸性のイオン交換樹脂にアクリロニトリルを接触させる方法が簡便でありかつ経済的にも好ましい。

25 アクリロニトリル中のオキサゾールの濃度は、キャピラリーガスクロマトグラフ(例えばDV225(アリジェントテクノロジー社製)カラム)等により測定できる。

「青酸の濃度が1mg/kg以下のアクリロニトリル」とは、1kgのアクリ

ロニトリル中に含まれる青酸の濃度が 1 m g 以下のアクリロニトリルのことである。一般に市販されているアクリロニトリル中には、 0. 1 m g / k g から 5 m g / k g の青酸が含まれているので、アクリロニトリル中の青酸濃度が 1 m g / k g よりも多い場合には、青酸を除去または低減する。

5 アクリロニトリル中の青酸を除去または低減する方法としては、例えば、陰イオン交換樹脂を用いる方法、アルカリ水溶液で青酸を抽出する方法（特開 2001-288256 号）及びアルカリを添加することでアクリロニトリルに青酸を付加させる方法（特開平 11-123098 号）などが挙げられる。

アクリロニトリル中の青酸の濃度は、 N P D 検出器（例えばアリジェントテクノロジー社製）を備えたキャピラリーガスクロマトグラフ [ 例えば DV 225 (アリジェントテクノロジー社製) カラム ] による方法や、アリカリ水溶液に抽出した後、硝酸銀水溶液で滴定する方法 ( A S T M E 1178-87 ) 等により測定できる。本発明において、「アクリロニトリル中の青酸の濃度」とは、 A S T M ( E 1178-87 ) で測定された値を意味する。

15 次に、上記のごとく調製されたオキサゾール濃度が 5 m g / k g 以下かつ青酸濃度が 1 m g / k g 以下であるアクリロニトリルを酵素法により水和 ( 加水分解 ) してアクリルアミドとする。ここで、「アクリロニトリルを酵素法により水和 ( 加水分解 ) してアクリルアミドを製造する」とは、アクリロニトリルを水和 ( 加水分解 ) してアクリルアミドに変換する能力を有する酵素の触媒作用によりアクリロニトリルからアクリルアミドを製造することをいう。

上記水和反応で使用される酵素としては、上記変換能を有する酵素であれば良い。好ましくはニトリルヒドラターゼである。ニトリルヒドラターゼとは、ニトリル化合物を対応するアミド化合物に変換する酵素であり、例えば、バチルス ( Bacillus ) 属、バクテリジューム ( Bacteridium ) 属、マイクロコッカス ( Micrococcus ) 属、ブレビバクテリウム ( Brevibacterium ) 属、コリネバクテリウム ( Corynebacterium ) 属、ノカルディア ( Nocardia ) 属、シュードモナス ( Pseudomonas ) 属、ロドコッカス ( Rhodococcus ) 属、ミクロバクテリウム ( Microbacterium ) 属、ロドコッカス ( Rhodococcus ) 属、ロドコッカス ロドクロス ( Rhodococcus rhodochrous ) 種、フザリウム ( Fusarium ) 属、アグロバクテリウム

ム(Agrobacterium) 属等に属する微生物由来のものが知られている。

また、前記の微生物由来のニトリルヒドラターゼ遺伝子を取得し、常法により、該遺伝子をそのまま又は人為的に改良して任意の宿主に該遺伝子を導入した形質転換体を使用することもできる (Molecular Cloning 2nd Edition. Cold Spring 5 Habor Laboratory Press. 1989)。

そのような形質転換体として、例えば、アクロモバクター(Achromobacter)属細菌のニトリルヒドラターゼで形質転換した大腸菌 MT10770 (FERM P-14756) (特開平 8-266277 号)、シュードノカルディア(Pseudonocardia)属細菌のニトリルヒドラターゼで形質転換した大腸菌 MT10822 (FERM BP-5785) (特開平 9-275978 号) 又 10 はロドコッカス・ロドクロウス (Rhodococcus rhodochrous)種のニトリルヒドラターゼ (特開平 4-211379 号) で形質転換した微生物を例示することができる。

ニトリルヒドラターゼの使用形態としては、上記ニトリルヒドラターゼ產生微生物等を定法に従い培養して得られる培養液、培養液から分離した休止菌体又は固定化菌体、あるいは、休止菌体等から抽出したニトリルヒドラターゼの粗・精 15 製酵素、又は担体 (例えば、ポリアクリルアミドゲル、アルギン酸塩、カラギーナン等) に固定化した粗・精製酵素等を用いることができる。

酵素法によるアクリロニトリルのアクリルアミドへの水和反応の条件は常温、常法により行うことができる。酵素法の一例として、例えば、以下のようにして行うことができる。

20 炭素源 (グルコース等の糖類)、窒素源 (例えば、硫酸アンモニウム、塩化アンモニウム、硝酸アンモニウム等の無機窒素源、酵母エキス、ペプトン、肉エキスなどの有機窒素) 及び必要に応じて無機塩類、金属塩、ビタミンなどを添加した培地中で、20～40℃、pH 5～9でニトリルヒドラターゼ產生微生物を培養する。培養は、適宜、振盪培養や回転培養としてもよい。

25 培養終了後、菌体をリン酸緩衝液等で洗浄し、菌体懸濁液を調製する。固定化菌体を調製する場合には、例えば、その菌体懸濁液にアクリルアミド等のモノマーを添加し、これを重合させることにより固定化菌体を得ることができる。

次いで、反応容器に水及び上記のような固定化菌体を添加し、これを pH 5～9.5、5～50℃に調整し、そこに基質となるアクリロニトリルを添加する。

アクリルニトリルは、反応溶液中のアクリルニトリル濃度が0.1～10質量%の範囲となるように連続的に添加することが好ましい。また、酵素反応の進行の進み具合により適宜酵素を追加してもよい。この酵素反応は反応溶液中にアクリロニトリルが検出されなくなるまで継続するが、好ましくは、反応系内に蓄積するアクリルアミドの反応溶液中の濃度が30質量%以上、特に好ましくは40～60質量%となるまで行う。目的のアクリルアミド濃度に達した後、アクリロニトリルの添加を止め、反応液中のアクリロニトリルが検出されなくなるまで反応を継続する。

このように、酵素法でアクリルアミドを製造する際、反応溶液中により高濃度にアクリルアミドを蓄積させた方がより経済的であり、また高品質のアクリルアミド系ポリマーを製造できる。

次に上記方法に準じて製造されたアクリルアミドを重合反応に供する。アクリルアミドは水和反応後のアクリルアミド水溶液をそのまま用いてもよいが、必要であれば蒸発濃縮操作などの濃縮操作や活性炭処理やイオン交換処理、ろ過処理などの精製操作を行ってから用いてもよい。

以下にアクリルアミド系ポリマーの製造例を示す。

本発明において、「アクリルアミド系ポリマー」とは、アクリルアミドのホモポリマー、あるいはアクリルアミドとこれと共に重合可能な1種以上の不飽和单量体との共重合体をいう。上記共重合可能な不飽和单量体としては、メタクリルアミド、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸(塩)、N-メチロールアクリルアミド、ジメチルアミノプロピルアクリルアミド又はその第四級アンモニウム塩、N,N-ジメチルアクリルアミド等の(メタ)アクリルアミド誘導体:(メタ)アクリル酸、ビニルスルホン酸、アリルスルホン酸、ステレンスルホン酸等の酸、及びそれらの水溶性塩:エチルアクリレート、メチルアクリレート、ヒドロキシプロピルメタアクリレート、等の(メタ)アクリル酸の低級アクリルエステル誘導体:N,N-ジメチルアミノエチルメタクリレート、N,N-ジエチルアミノエチルメタクリレート、N,N-ジメチルアミノエチルアクリレート、又はその第四級アンモニウム塩、等の(メタ)アクリル酸のアルキル(メチル又はエチル)アミノアルキル(エチル又はプロピル)エステル又はそれらの第四級アンモニウム誘導体:

2-ビニルイミダゾリン及び 2-ビニルピリミジン又はそれらの第四級アンモニウム誘導体：N-ビニルアセトアミド、酢酸ビニル、ビニルピロリドン等の他、得られる重合体の水溶性を損なわない限り、アクリロニトリル、ステレン等の難水溶性ないし疎水性単量体を使用することができる。

5 本発明の製造方法において、水溶媒中で重合する際のアクリルアミドの濃度、又はアクリルアミドとこれと共に重合可能な単量体との合計の濃度は、通常 10～90 質量%、より好ましくは 20～80 質量% の範囲である。10 質量% 以上とすることにより高分子量のアクリルアミド系ポリマーが得られ、90 質量% 以下とすることにより、重合中の架橋反応を防止し、ポリマーの溶解性低下や不溶化

10 を抑えることができる。

本発明における重合方法は水溶媒中で重合する方法であれば特に制限されることなく、重合温度は 0～120 °C の範囲で、好ましくは 10～90 °C の範囲で、断熱重合方式あるいはベルト上で除熱しながらシート重合する方式などを必要に応じて採用できる。

15 重合開始剤としては従来知られている一般的なものが使用可能であり、例えば、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム、過酸化ベンゾイル、過酸化水素、t-ブチルハイドロパーオキサイド等の過酸化物、アゾビスイソブチロニトリル等のアゾ化合物、また、ベンゾインエチルエール等の光分解型の重合開始剤、更には、上記過酸化物とレドックス反応により開始剤を形成する亜硫酸水素ナトリウム、亜硫酸ナトリウム、ハイドロスルファイトナトリウム、トリエタノールアミン、硫酸第一鉄等の還元剤も使用することができる。これらの重合開始剤は 1 種類あるいは 2 種類以上を常法に従って使用することができる。

得られた重合体はミートショッパーなどの解碎機を用いて解碎した後、乾燥し、更に、常法に従って粉碎器で粉碎して粉体状のポリアクリルアミド系乾燥品としてもよい。乾燥装置は特に制限はなく、棚段式乾燥機、ベルト乾燥機、回転乾燥機、流動乾燥機、赤外線乾燥機、高周波乾燥機などを適宜使用できる。

上記方法により得られたアクリルアミド系ポリマーは、1 質量% 濃度で 4 質量% 食塩水中に溶解したものを、B 型粘度計を用いて、No. 3 ロータを使用し、回転数 6 rpm の条件下、25 °C で粘度測定した場合、2,000 mPa・s 以上、好ま

しくは、3, 000 mPa·s 以上の粘度を有する（粘度 2, 000 mPa·s は、アクリルアミド系ポリマーの分子量約 1000 万程度に相当する。）。本発明の方法により得られるアクリルアミド系ポリマー粉体は白色であり、その水溶液に関しては、ポリマー粉体をイオン交換水に 0.1 質量% 濃度で溶解し、80 メッシュの 5 金網で濾過して、金網上に残るゲル状の不溶解分の量を目視で観察した際、不溶解分がほとんど観察されない。よって、本発明の方法により得られるアクリルアミド系ポリマーは凝集剤、抄紙用粘剤等に好適に使用することができる。

以上のようにして得られた本発明に係るアクリルアミド系ポリマーは、水溶液のときに無色に近い色調を示し、また、粉体のときに白色の色調を示す。ここで、 10 アクリルアミド系ポリマー粉体の色調は、白色の紙の上に、約 1 g づつの粉体を載せ、色を比較することで評価することができる。

以下、本発明を実施例により更に具体的に説明するが、本発明の技術的範囲は実施例により限定されるものではない。なお、以下の実施例及び比較例における% 表示は質量% である。

15 <実施例 1>

(1) 固定化菌体の調製

ニトリルヒドラターゼ活性を有するロドコッカス・ロドクロス (*Rhodococcus rhodochrous*) J-1 株 (FERM BP-1478) を、グルコース 2%、尿素 1%、ペプトン 0.5%、酵母エキス 0.3%、塩化コバルト 0.05% を含む培地 (pH 7.0) により好気的に培養した。培養終了後、培養菌体を遠心分離により回収し、これを 50 mM リン酸緩衝液 (pH 7.0) で洗浄した。洗浄した菌体に上記緩衝液を添加し菌体懸濁液 (乾燥菌体換算 20%) とした。この菌体懸濁液 500 g に、アクリルアミド、メチレンビスマクリルアミド及び 2-ジメチルアミノプロピルメタクリルアミドが、それぞれ 20、2 及び 2% 濃度であるモノマー混合 20 水溶液 500 g を加え、よく懸濁した。これに 5% の過硫酸アンモニウム 2 g、 25 50% の N,N,N,N-テトラメチルエチレンジアミン 2 g を加えて重合し、ゲル化させた。これを約 1 mm 角の立方体に切断した後、0.5% の硫酸ナトリウム 1 L で 5 回洗浄して、アクリルアミド製造触媒である固定化菌体粒子を得た。

(2) アクリロニトリルの調製

オキサゾールの濃度が 1.0 mg / kg、青酸の濃度が 0.7 mg / kg (ASTM (E 1178-87) での測定値) であるアクリロニトリル (ダイヤニトリック社製) を、強酸性イオン交換樹脂 Amberlyst15wet (オルガノ社製) で処理して、オキサゾールの濃度が 5 mg / kg 以下 (アリジェントテクノロジー社ガスクロマトグラフ、カラム DB 225、FID 検出器で未検出)、且つ青酸の濃度が 0.7 mg / kg であるアクリロニトリルを調製し、これを使用した。

5 (3) 酵素法によるアクリルアミドの製造

内容積 5 L のセパラブルフラスコに 0.2 g / L のアクリル酸ナトリウム水溶液を 3200 g 入れ、これに前述の (1) で調製した固定化菌体粒子 5 g を添加した。

10 これを pH 7.0、温度 15 °C に制御しながら攪拌した。これに、アクリロニトリル濃度が常に 2 % となるように連続的にフィードし、アクリルアミドの濃度が 47.3 % に達するまで酵素反応を行った。この間、反応の進行が認められなくなった時点で固定化菌体を 1 g づつ、都度添加していった。その後、アクリロニトリルのフィードを止め、温度を 20 °C とし反応液中のアクリロニトリルが検出 15 されなくなるまで反応を継続した。

反応終了後、180 メッシュの金網で固定化菌体を除去することで、50 % アクリルアミド水溶液を得た。

(4) アクリルアミド系ポリマーの製造

1 L ビーカーに上述の (3) で得られた 50 % アクリルアミド水溶液 348 部と 20 98 質量 % のアクリル酸 2 部を秤取し、これにイオン交換水 400 部を加えた。これに苛性ソーダを添加して中和し、次いでイオン交換水を加えて全体を 797 部にした。液温を 10 °C に調整して、溶液を 1 L ジュワー瓶に移した。この溶液を窒素ガスで 30 分間バージした後、この溶液に重合開始剤として、2,2'-アゾビス (2-アミジノプロパン) 二塩酸塩 10 % 水溶液 1.5 部、ハイドロサルファイ 25 トナトリウム 0.2 % 水溶液 1 部、及び t-ブチルハイドロパーオキサイド 0.2 % 水溶液 0.5 部を添加して重合を開始させた。重合は断熱的に進行し、ピーク温度は約 74 °C に達した。ピーク温度に達してから 30 分後、重合体を取り出し、鉢で 5 cm 角に切り、直径 5 mm 目皿の解碎機 (ミートチョッパー) で解碎した。解碎したゲルを 60 °C で 16 時間、温風乾燥器にて乾燥したものを直径 2 mm 目皿の

ウイレー型粉碎器にて粉碎した。次に、粒径 0.15～1.0 mm に篩別しアクリルアミドとアクリル酸との共重合ポリマー粉体を得た。

#### (5) ポリマーの評価

4 質量%食塩水中に上記(4)で得られたポリマー粉体を 1 質量%濃度で溶解したもの、B型粘度計を用いて、25 °Cで 1 % 塩粘度を測定した。

また、水溶解性を調べるために、重合体粉体をイオン交換水 5 kg に 0.1 質量%濃度で溶解した後、80 メッシュの金網で濾過して、金網上に残るゲル状の不溶解分の量を目視で評価した。また、ポリマーの色調についてはポリマー粉体を目視にて観察した。

#### 10 <比較例 1>

原料として、オキサゾールの濃度が 5 mg/kg 以下、且つ青酸の濃度が 0.7 mg/kg であるアクリロニトリルに代えて、オキサゾールの濃度が 10 mg/kg、且つ青酸の濃度が 0.7 mg/kg であるアクリロニトリルを用いる以外は、実施例 1 と同様にしてアクリルアミドとアクリル酸との共重合ポリマー粉体を調製し、そのポリマーを評価した。

#### <比較例 2>

原料として、オキサゾールの濃度が 5 mg/kg 以下、且つ青酸の濃度が 0.7 mg/kg であるアクリロニトリルに代えて、オキサゾールの濃度が 10 mg/kg、且つ青酸の濃度が 5 mg/kg であるアクリロニトリルを用いる以外は、実施例 1 と同様にしてアクリルアミドとアクリル酸との共重合ポリマー粉体を調製し、そのポリマーを評価した。

#### <比較例 3>

原料として、オキサゾールの濃度が 5 mg/kg 以下、且つ青酸の濃度が 0.7 mg/kg であるアクリロニトリルに代えて、オキサゾールの濃度が 5 mg/kg 以下、且つ青酸の濃度が 5 mg/kg であるアクリロニトリルを用いる以外は、実施例 1 と同様にしてアクリルアミドとアクリル酸との共重合ポリマー粉体を調製し、そのポリマーを評価した。

実施例 1 及び比較例 1～3 で得られたアクリルアミドとアクリル酸との共重合ポリマーの物性を表 1 に示す。

表 1

|       | 使用したアクリロニトリル            |                 | ポリマー水溶液            |     | ポリマー粉体<br>の色調 |
|-------|-------------------------|-----------------|--------------------|-----|---------------|
|       | オキサゾール<br>濃度<br>[mg/kg] | 青酸濃度<br>[mg/kg] | 1 % 塩粘度<br>[mPa·s] | 溶解性 |               |
| 実施例 1 | ≤ 5                     | 0.7             | 3600               | ○   | ○             |
| 比較例 1 | 10                      | 0.7             | 3620               | ×   | △             |
| 比較例 2 | 10                      | 5               | 3550               | ×   | ×             |
| 比較例 3 | ≤ 5                     | 5               | 3580               | ×   | △             |

溶解性 ○：ゲル状物質殆どなし、×：ゲル状物質観察される

色調 ○：白色、△：やや黄味アリ、×：黄味

上記の結果から、本発明の方法により製造されたアクリルアミド系ポリマーは

5 良好な溶解性を有し、また、色調に優れることが分かる。

#### <実施例 2>

##### (1) アクリルアミド系ポリマーの製造及び評価

実施例 1 にしたがって調製した 50 % アクリルアミド水溶液 192 部、イオン交換水 8 部及び連鎖移動剤ニトリロトリスプロピオン酸アミド 0.18 部を混合し、0.1 規定 NaOH 水溶液で pH 10 に調整してから、光開始剤ベンゾインエチルエーテルを 1 % 溶解したメタノール溶液 0.5 部を添加した。光を遮断して、この重合溶液を窒素置換した。SUS 製バットを重合容器として用い、上部にガラス板を設置し、バス温度 20 °C の水浴上に置き窒素雰囲気下にあるバット容器中に、窒素置換した重合溶液をシート厚さ 5 mm となるように送液し、上方からケミカルランプ（東芝 FL-20S-BL）を照射して、光開始シート重合を行った。光重合の条件は、光強度 1.0 W/m<sup>2</sup> で 40 分間、光照射して重合した後、更に、光強度 4.0 W/m<sup>2</sup> で 30 分間光照射である。

重合後のゲルを鋏で 2 ~ 3 ミリ角に裁断し、60 °C で 16 時間、乾燥した。これをウイレー型粉碎器で粉碎し、粒径 0.15 ~ 1.0 mm に篩別しアクリルアミドポリマー粉体を得た。

得られたアクリルアミドポリマーを実施例 1 の(5)と同様に評価した。

＜比較例 4＞

原料として、オキサゾールの濃度が 5 mg/kg 以下、且つ青酸の濃度が 0.7 mg/kg であるアクリロニトリルに代えて、オキサゾールの濃度が 10 mg/kg 且つ青酸の濃度が 0.7 mg/kg であるアクリロニトリルを用いる以外は、実施例 2 と同様にしてアクリルアミドポリマーを製造した。

＜比較例 5＞

原料として、オキサゾールの濃度が 5 mg/kg 以下、且つ青酸の濃度が 0.7 mg/kg であるアクリロニトリルに代えて、オキサゾールの濃度が 10 mg/kg 且つ青酸の濃度が 5 mg/kg であるアクリロニトリルを用いる以外は、実施例 2 と同様にしてアクリルアミドポリマーを製造した。

＜比較例 6＞

原料として、オキサゾールの濃度が 5 mg/kg 以下、且つ青酸の濃度が 0.7 mg/kg であるアクリロニトリルに代えて、オキサゾールの濃度が 5 mg/kg 以下、且つ青酸の濃度が 5 mg/kg であるアクリロニトリルを用いる以外は、実施例 2 と同様にしてアクリルアミドポリマーを製造した。

実施例 2 及び比較例 4～6 で得られたアクリルアミドとアクリル酸との共重合ポリマーの物性を表 2 に示す。

表 2

|       | 使用したアクリロニトリル     |              | ポリマー水溶液         |     | ポリマー粉体の色調 |
|-------|------------------|--------------|-----------------|-----|-----------|
|       | オキサゾール濃度 [mg/kg] | 青酸濃度 [mg/kg] | 1 % 塩粘度 [mPa·s] | 溶解性 |           |
| 実施例 2 | ≤ 5              | 0.7          | 4320            | ○   | ○         |
| 比較例 4 | 10               | 0.7          | 4280            | ×   | △         |
| 比較例 5 | 10               | 5            | 4350            | ×   | ×         |
| 比較例 6 | ≤ 5              | 5            | 4300            | ×   | ×         |

20 溶解性 ○：ゲル状物質殆どなし、×：ゲル状物質観察される

色調 ○：白色、△：やや黄味アリ、×：黄味

上記の結果から、本発明の方法により製造されたアクリルアミド系ポリマーは高分子量で良好な溶解性を有し、また、色調に優れることが分かる。

本明細書で引用した全ての刊行物、特許および特許出願をそのまま参考として

5 本明細書にとり入れるものとする。

#### 産業上の利用の可能性

本発明の製造方法によれば、従来品と比較してより高分子量、高溶解性、且つ色調が良い、高品質で非常に有用性が高いポリアクリルアミド系ポリマーを製造

10 することができる。

## 請求の範囲

1. オキサゾール濃度が  $5 \text{ mg} / \text{kg}$  以下、且つ青酸濃度が  $1 \text{ mg} / \text{kg}$  以下であるアクリロニトリルを、酵素法により水和してアクリルアミドとし、該アクリルアミドを含むモノマーを重合するアクリルアミド系ポリマーの製造方法。  
5
2. 酵素法でアクリロニトリルを水和する反応工程において、生成するアクリルアミドの反応溶液中の濃度が 30 質量%以上になるまで反応を行う請求項 1 記載の製造方法。
3. 酵素法を、微生物菌体を触媒として用いて行う請求項 1 又は 2 記載の製造方法。  
10
4. オキサゾール濃度が  $5 \text{ mg} / \text{kg}$  以下、且つ青酸濃度が  $1 \text{ mg} / \text{kg}$  以下であるアクリロニトリルを、酵素法により水和してアクリルアミドとし、該アクリルアミドを含むモノマーを重合して得られるアクリルアミド系ポリマー。

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/004847

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
Int.Cl<sup>7</sup> C12P13/02, C08F20/56

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
Int.Cl<sup>7</sup> C12P13/02, C08F20/56

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                            | Relevant to claim No. |
|-----------|---|-----------------------|
| Y         | JP 10-316714 A (Nitto Chemical Industry Co., Ltd.), 02 December, 1998 (02.12.98), Full text<br>(Family: none) | 1-4                   |
| Y         | JP 2002-80443 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 19 March, 2002 (19.03.02), Full text<br>(Family: none)           | 1-4                   |
| Y         | JP 55-20791 A (E.I. Du Pont De Nemours & Co.), 14 February, 1980 (14.02.80), Full text<br>& GB 2027706 A      | 1-4                   |

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

|  |  |
|--|--|
| Special categories of cited documents: |  |
| "A"                                    | document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance   |
| "E"                                    | earlier application or patent but published on or after the international filing date  |
| "L"                                    | document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)  |
| "O"                                    | document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means   |
| "P"                                    | document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed   |
| "T"                                    | later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention  |
| "X"                                    | document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone   |
| "Y"                                    | document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art |
| "&"                                    | document member of the same patent family  |

Date of the actual completion of the international search  
22 April, 2004 (22.04.04)

Date of mailing of the international search report  
18 May, 2004 (18.05.04)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/004847

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                              | Relevant to claim No. |
|-----------|---|-----------------------|
| Y         | JP 9-227478 A (Mitsui Toatsu Chemicals, Inc.),<br>02 September, 1997 (02.09.97),<br>Full text<br>(Family: none) | 1-4                   |

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int cl' C12P13/02, C08F50/56

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int cl' C12P13/02, C08F50/56

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

| 引用文献の<br>カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示  | 関連する<br>請求の範囲の番号 |
|-----------------|--|------------------|
| Y               | JP 10-316714 A (日東化学工業株式会社) 1998. 12. 02, 文献全体 (ファミリーなし)                       | 1-4              |
| Y               | JP 2002-80443 A (三菱化学株式会社) 2002. 03. 19, 文献全体 (ファミリーなし)                        | 1-4              |
| Y               | JP 55-20791 A (イーアイ・デュ・ポン・ドウ・ヌムール・アンド・カンパニー) 1980. 02. 14, 文献全体 & GB 2027706 A | 1-4              |

 C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

## の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

22. 04. 2004

国際調査報告の発送日

18. 5. 2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目 4番 3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

内藤 伸一

4B 8615

電話番号 03-3581-1101 内線 3448

| C (続き) 関連すると認められる文献 |   |                  |
|---------------------|---|------------------|
| 引用文献の<br>カテゴリー*     | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示                       | 関連する<br>請求の範囲の番号 |
| Y                   | JP 9-227478 A (三井東圧化学株式会社) 1997. 09. 02, 文献全体 (ファミリーなし) | 1-4              |